

STUDY OF EFFECT OF ORGANIC ADDITIVES ON THE MORFOLOGY OF ZINC DEPOSIT

Jan Smejkal

Bachelor (3), FEEC BUT

E-mail: xsmej18@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Ladislav Chladil

E-mail: chladil@feec.vutbr.cz

Abstract: Article studies effect of the selected organic additives on zinc deposit properties in relation to negative electrode for Ni-Zn battery. All additives were examined with emphasis on the study of dendritic and mossy structure growth suppression. Additives have been selected in order to their already known benefits for Ni-Zn cell and in order to their using in galvanic production. Additives were examined by XRD diffractometer Rigaku Miniflex 600 HR and electron microscope Tescan Vega 3 XMU.

Keywords: XRD, Rigaku, Ni – Zn, deposition, morfology

1 ÚVOD

Ni-Zn články jsou kvůli jejich dobrým vlastnostem velmi perspektivní pro využití jak ve stacionárních, tak i mobilních aplikacích. Výhodou nikl-zinkové baterie je vysoké napětí až 1,73 V, což je o 0,4 V více než u nikl-kadmiových článků, a vyšší hustota naakumulované energie až 80 Wh/kg. V současnosti je kladen důraz na ekologii a dopad elektrických systémů na životní prostředí. Všechny součásti Ni-Zn akumulátoru jsou snadno a s vysokou účinností recyklovatelné. Největší problém Ni-Zn akumulátorů je dendritický růst (tvorba krystalů na Zn elektrodě při oxidaci, růst krystalů vede ke snižování kapacity nebo k úplnému zničení baterie), snižující životnost Ni-Zn akumulátorů [1].

Při katodické polarizaci záporné elektrody (při nabíjení alkalické Ni-Zn baterie) se začne aktivní hmota měnit na kovový zinek. Při tomto procesu dochází k depozici zinečnanů v elektrolytu na proudový kolektor záporné elektrody. Reaktanty jsou obsaženy jak v roztoku jako Zn(OH)_4^{2-} , tak na elektrodě ve formě ZnO. Celková morfologie depositu je značně závislá na proudových hustotách, při kterých dochází k dendritickému růstu. Je patrné, že potlačení dendritického růstu je možné za přítomnosti vlivů podporujících transport iontů zinku jako např. zvýšená koncentrace iontů zinku v elektrolytu a nízká viskozita v elektrolytu. Dalším způsobem potlačení růstu dendritických vrstev je přidání aditiv. Mezi významná aditiva ovlivňující tvar a velikost depositu patří kovy, organické sloučeniny, anorganické sloučeniny a surfaktanty [2].

Povrchově aktivní látky (surfaktanty) se používají jako aditivum kvůli potlačení dendritického růstu. Při jejich použití se předpokládá, že budou na stejné úrovni s částicemi iontů zinku a budou mít velký vliv na jejich přemísťování a transport [3]. Předkládaná práce se zabývá studiem vybraných typů organických aditiv na morfologie Zn depositu a jeho krystalografickou orientaci.

2 MĚŘENÍ

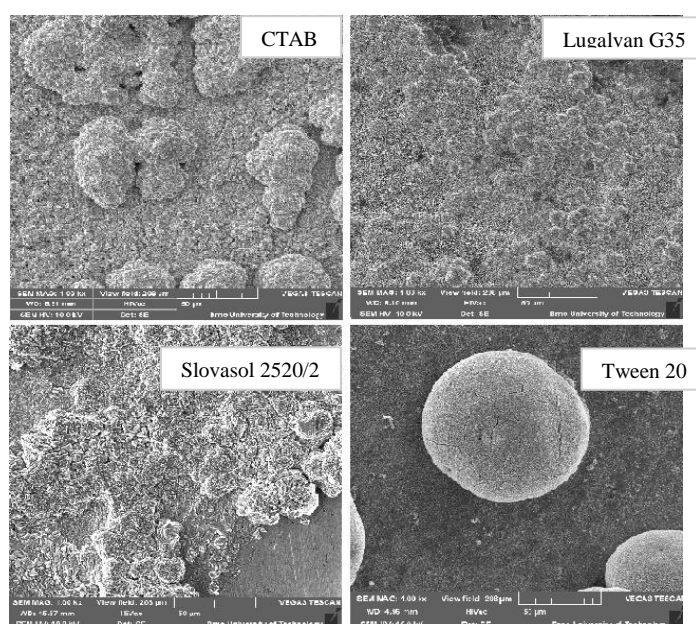
Před měřením bylo nutné připravit elektrody z válcovaného cínového plechu (vysoký vývin vodíku) o tloušťce 0,5 mm. Plocha pro měření byla 2 cm², zbývající část elektrody byla odizolována přilepením izolačního materiálu pomocí epoxidového lepidla a následně vytvrzena při teplotě 100 °C po dobu 60 minut. Základní roztok byl připraven rozpuštěním 30 g ZnO v 1000 ml 6 mol KOH.

Ze základního roztoku byly připraveny testovací roztoky přidáním aditiv. Zvolená aditiva jsou neionogenní (Slovasol 2520/2 a Tween 20), kationaktivní (CTAB) surfaktanty a průmyslové leštidlo (Lugalvan G35). Výsledná koncentrace aditiv v roztoku byla 500 ppm.

Depozice zinku probíhala v tříelektrodevém zapojení při konstantním proudu 10 mA/cm^2 po dobu 30 minut. Pracovní elektrodou byla Sn elektroda, jako referenční elektroda byl použit Zn drát a protielektroda byla tvořena niklovou sítí. Po depozici byla provedena měření na XRD a elektronovém mikroskopu. Měření na XRD probíhalo při zvoleném $k\beta$ filtru o tloušťce 0,03 a divergenční clonou (štěrbínou) DS 0,1 mm. Rozsah měření byl od $20 - 120^\circ$ po kroku $0,02^\circ$.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

U nízkých proudových hustot se především začínou vytvářet mechové struktury (bez přítomnosti aditiv). Z fotografií Zn depositů na Obr. 1 je patrné, že všechna zvolená aditiva ovlivnila výrazně strukturu depositu. Velikost a struktura depositu byla zkoumána pomocí elektronového mikroskopu.



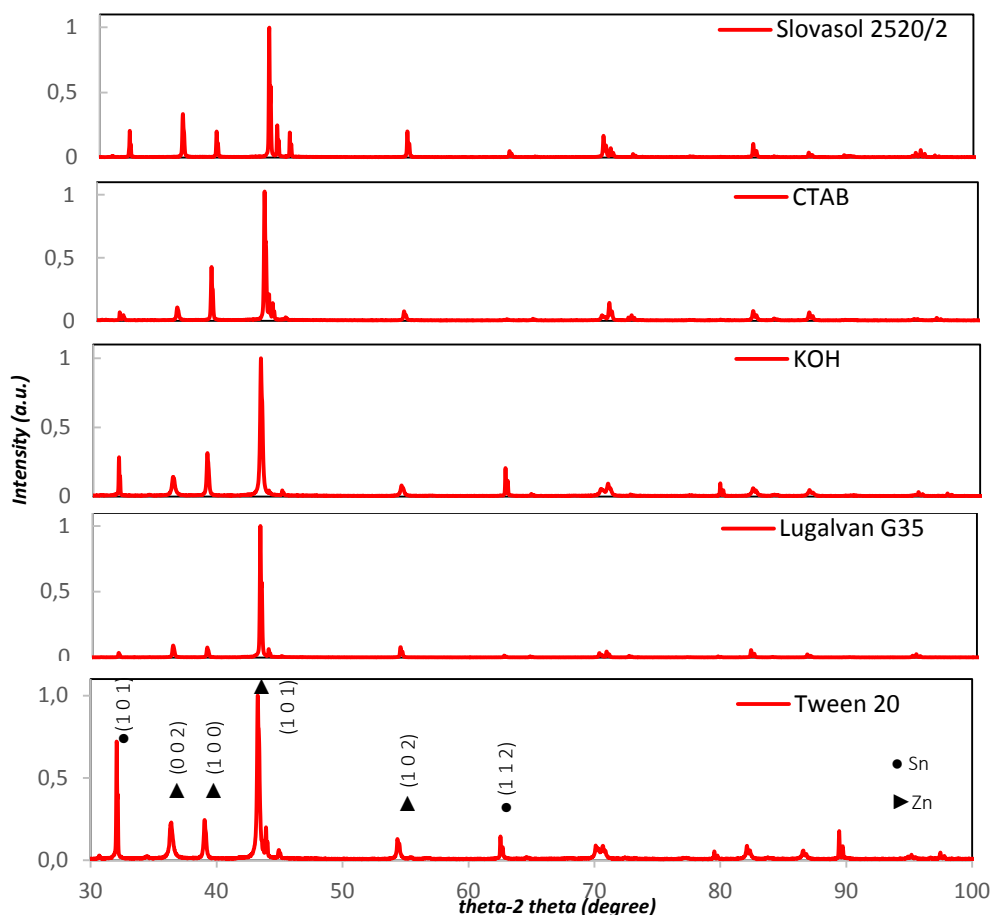
Obrázek 1: Struktura depositů při nízkých proudových hustotách 10 mA/cm^2 . V roztoku 6 mol/l KOH a 30 g/l ZnO . Aditiva s koncentrací 500 ppm.

		KOH	CTAB	Lugalvan G35	Slovasol 2520/2	Tween 20
Zinek	h	1	0	1	1	1
	k	0	0	0	0	0
	l	0	1	1	0	0
	March coefficient	0,714	1,399	0,467	1,116	1
Cín	March coefficient	0,325	0,610	0,120	0,210	0,315

Tabulka 1: Přednostní orientace deponovaných krystalů po přidání aditiv. Přednostní orientace u cínu byla u každého aditiva stejně orientována (1 0 2).

Přednostní orientace u Sn podkladu byla u každého aditiva stejně orientována, pouze se lišila úroveň přednostní orientace (velikost March koeficientu). V roztoku čistého KOH byla naměřena přednostní orientace (1 0 0). Velikost March koeficientu (< 1) naznačuje potlačení růstu v uvedeném směru. V případě aditiva Slovasol 2520/2 byl March koeficient (> 1), což poukazuje na mírně zvýšenou depoziční kinetiku v uvedeném směru. U vyloučených struktur aditiva CTAB byla identifikována přednostní orientace ve směru (0 0 1) a Lugalvan G35 (orientace 1 0 1). V případě aditiva Tween 20 dochází ke vzniku porézní struktury s malými krystalitami. Velikost čas-

tic byla určena Halder-Wagnerovou metodou a pohybovala se kolem 20 nm. U dalších aditiv nebylo možné použít Halder-Wagnerovu metodu kvůli velikosti krystalů (nad cca. 200 nm).



Obrázek 2: Difrakční spektra pro vzorky Zn depositů ze supersaturovaného roztoku 6 M KOH s přidávanými organickými aditivy.

4 ZÁVĚR

Všechna aditiva projevila výrazný vliv na tvorbu mechového depositu při nízkých proudových hustotách. U aditiv Slovasol 2520/2 a Lugalvan G35 byl pozorován nárůst shluků krystalků. U aditiva CTAB byl pozorován rovnoměrný nárůst depositu. U aditiva Tween 20 byl pozorován nárůst shluků porézních tyčinek, přičemž jejich velikost (průměr) byla stanovena na 20 nm. Tento typ depositu může být vhodný z důvodu rovnoměrného růstu ve všech směrech a také pro jeho dobré difúzní vlastnosti kvůli vysoké poréznosti takto vytvořené vrstvy. Z těchto důvodů se jako nejlepší aditiva pro použití u Ni-Zn akumulátorů jeví CTAB a Tween 20. Tato aditiva nejvíce potlačila tvorbu nerovnoměrně rosteného mechového depositu při nízkých proudových hustotách.

REFERENCE

- [1] LINDEN, D., REDDY, T. B. Handbook of batteries. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002, s. 913-949. ISBN 00-713-5978-8.
- [2] WANG, R. Y., D. W. KIRK, D. W., ZHANG, G. X., *Characterization and Growth Mechanism of Filamentous Zinc Electrodeposits*, ECS Transactions, sv. 2007, č. 16, s. 19-27, 2007.
- [3] GOMES, A., DA SILVA PEREIRA, M. I., *Pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants*, Electrochimica Acta, sv. 51, č. 7, s. 1342-1350, 2006.